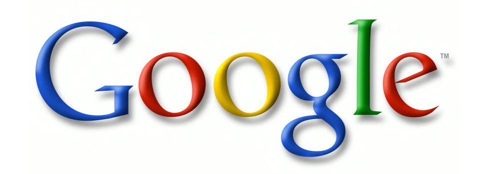
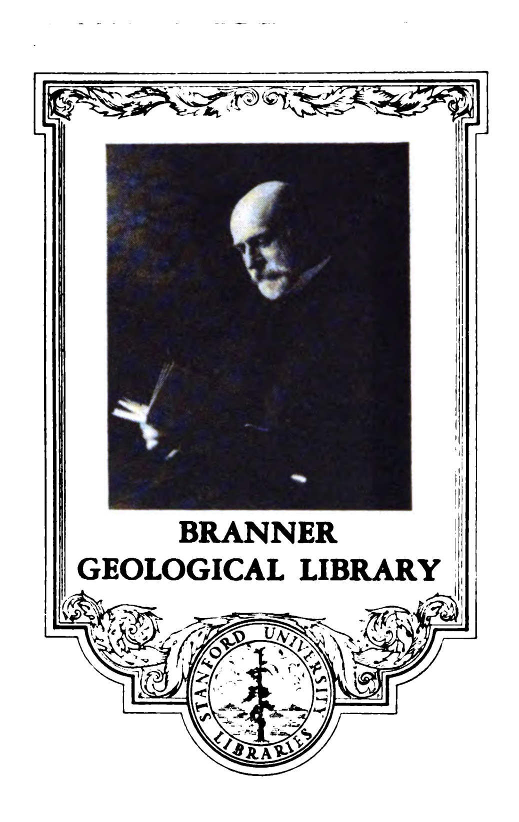


Wiesner, C.A.

Beitrag zur Kenntnis der Seekreiden und des kalkigen Teichschlamms der jetzigen und früherer geologischen Perioden.




BRANNER
GEOLOGICAL LIBRARY
STANFORD UNIVERSITY
LIBRARIES

BEITRAG

ZUR

KENNTNIS DER SEEKREIDEN

UND DES

KALKIGEN TEICHSCHLAMMS

DER JETZIGEN UND FRÜHERER GEOLOGISCHEN PERIODEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

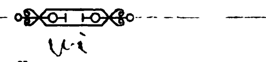
DER K. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU WÜRZBURG

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

C. A. WIESNER, CAND. SC. NAT.

AUS URSPRINGEN.



WÜRZBURG.

VERLAG UND DRUCK DER STAHEL'SCHEN K. HOF- UND UNIVERSITÄTS-BUCH- UND KUNSTHANDLUNG.

1892.

Die Erdrinde ist bekanntlich fortwährend Veränderungen ausgesetzt. Hauptsächlich wirken auf sie die aus der Atmosphäre erfolgenden Niederschläge in ihren verschiedenen Modificationen, wie Nebel, Tau, Reif, Regen, Schnee und Hagel, besonders auch durch die in ihnen gelösten Gase, Sauerstoff und Kohlensäure, ein. Sie nehmen die löslichen Bestandteile aus den Mineralien auf, dringen tiefer in den Boden ein, reichern sich auf ihrem Wege immer mehr mit Mineralbestandteilen an und treten endlich als Quellen wieder zutage.

Zersetzend wirken auf die Mineralien nicht allein ebengenannte Körper ein, sondern auch organische Substanzen, die aus verwesenden Tier- und Pflanzenkörpern der Bodendecke hervorgehen, und infolge ihres Bestrebens, sich höher zu oxydieren, jene reducieren und sie dadurch löslich machen.

Im ersten Stadium der Verwesung entstehen das Ulmin und das Humin.

Das Ulmin bildet sich aus stickstoffreien Substanzen und bei spärlicher Zufuhr von Sauerstoff und ist leicht in dem Mulm hohler Bäume, z. B. Weiden, und in Torfmooren zu constatieren. Es ist eine braun gefärbte Substanz, welche durch Aufnahme von Sauerstoff in einen dunkleren, braunschwarzen Körper, das Humin, übergeht.[1])

---

[1]) *Senft.* Die Humus-, Marsch-, Torf- und Limonitbildungen als Erzeugungsmittel neuer Erdrindelagen. 1862. pag. 23 ff.

Das Humin entsteht, ausser wie oben angegeben, auch bei der Zersetzung der Pflanzenstoffe bei reichlichem Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs, hauptsächlich aber aus den stickstoffhaltigen Vegetabilien.

Beide Körper, die den Character schwacher Säuren besitzen, lösen sich nicht in Wasser, allmählich aber in kohlensauren Alkalien, wobei sie in Ulminsäure übergehen; Aetzalkalien wandeln Humin leicht in Huminsäure um.

Weit wichtiger als diese beiden Körper sind deren nächsten Oxydationsprodukte, die Ulmin- und Huminsäure, die ähnliche Farben wie jene besitzen, sich aber dadurch von ihnen unterscheiden, dass sie sich mit Alkalien zu in Wasser löslichen Salzen verbinden. Mit den alkalischen Erden, sowie mit dem Eisen- und Manganoxydul bilden sie zunächst nur unlösliche Salze, welche sich indessen in Berührung mit ulmin- und huminsaurem Ammoniak mit diesem zu in Wasser löslichen Doppelsalzen verbinden.

Von besonderem Interesse sind die Oxydationsprodukte ebengenannter Körper, die Quell- und Quellsatzsäure, welche niemals frei, sondern stets an Basen, hauptsächlich an Ammoniak gebunden, beobachtet werden. Beide Säuren sind in Wasser mit gelber Farbe löslich und besonders letztere bildet auch mit den Alkalien und den alkalischen Erden in Wasser leicht lösliche [1]), mit den Schwermetallen aber in Wasser nur wenig oder gar nicht lösliche Salze, die sich aber lösen, wenn quellsatzsaures Ammoniak hinzukommt, während erstere mit den Schwermetallen verhältnissmässig leicht zu löslichen Salzen zusammentritt.

Alle diese Säuren nun können sich noch höher oxydieren und als letztes Umwandlungsprodukt resultiert die Kohlensäure.

Die meisten kohlensauren Salze aber sind in kohlensäurehaltigem Wasser verhältnismässig leicht löslich. Ja die im Wasser gelöste Kohlensäure wirkt auf Mineralien so ein, dass sie einerseits alle schweren Metalloxyde aus vielen ihrer Verbindungen, so namentlich aus ihren kieselsauren, herauszieht, und andererseits Mineralstoffe, die an sich in reinem Wasser unlöslich

---

1) *Juch* fand in den Quellen des Bades Sennfeld bei Schweinfurt in der Quelle I. 0,19 g, in II. 0,15 g quellsatzs. CaO in 1 l. Wasser. *v. Bibra*, *Erdmann*, Journ. f. pract. Chem. XXVI. Bd. pag. 14.

sind, so die gallertartige Kieselsäure, die phosphorsauren Salze der alkalischen Erden und die einfach kohlensauren Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle auflöst.

Alle obengenannten Säuren wirken daher in hohem Grade zersetzend auf die Mineralien ein. So ist allen Torfstechern bekannt, dass die Gesteine des Untergrundes sehr mürbe, ja häufig schneidbar geworden sind infolge ihrer chemischen Zersetzung durch die eindringenden humussauren Alkalien.

Schon *Kindler* [1]) beobachtete, dass eisenschüssiger Sand vollständig gebleicht wurde. Durch Einwirkung organischer Substanz wird das Eisenoxyd zu Oxydul reduciert und als Ulmiat, Humat oder als Eisenoxydulcarbonat von kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommen. Diese Erscheinung zeigt sich überall da, wo organische Substanzen verwesen, in Gärten und Wäldern, wo man unter vermoderndem Laube entfärbten Sand findet.

Daubrée [2]) bemerkte diese Entfärbung des eisenschüssigen Sandes durch die Wurzeln von Sträuchern: „La décoloration d'argiles et de sables ferrugineux par les racines des plantes en putréfaction s'observe sur de vastes étendues dans la plaine du Rhin et en Lorraine. Une racine située dans l'argile sableuse enlève le fer en général jusqu'à une distance de 1 à 5 centimètres."

Desgleichen berichtet *v. Sandberger* [3]) über Entfärbung des Rotliegenden durch Wurzeln von Schlehensträuchen, sowie von Moospolstern, welche in dasselbe eindringen. Ueberhaupt ist es nicht unwahrscheinlich, dass die streifen- oder nesterweise Entfärbung des Rotliegenden, dessen rote Färbung durch Eisenoxyd bedingt ist, in der Regel durch Eindringen von Wassern, welche organische Substanzen enthielten, bewirkt worden ist.

Sehr auffällig tritt nach der gütigen Mitteilung des ebengenannten Herrn die Entfärbung des Buntsandsteins im Hochschwarzwalde auf, wo Torfmoore auf demselben vorkommen; selbst Buntsandsteine, die auf irgend eine Weise in die Torfseen gelangen, werden vollständig gebleicht.

---

1) *Poggendorff's* Ann. Bd. XXXVII. pag. 203.

2) Compt. rend. T. XX. pag. 1777.

3) Geolog. Beschr d. Gegend v. Baden. Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grossherzogtums Baden. XI. 1861 pag. 25 und XII. 1863 pag. 2.

Am häufigsten aber werden kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia von kohlensäurehaltigem Wasser gelöst. Dass aber letzteres Carbonat in Niederschlägen in geringer Menge enthalten ist, rührt daher, dass es selten in grösserer Quantität in Gesteinen vorkommt und dass es wegen seiner grösseren Löslichkeit, besonders bei Gegenwart von Chloriden, weiter fortgeführt und erst allmählich abgesetzt wird.

Ebenso findet man in Absätzen weniger Mangan als Eisen, da Eisenoxydulcarbonat etwas löslicher ist als Manganspath, wovon nach Lasseigne bei 10°C 4—5 Teile in 10000 Teilen Wasser gelöst werden.

Alle die in kohlensäurehaltigem Wasser löslichen Körper werden nun bei Zutagetreten des Wassers wieder abgesetzt, hauptsächlich da, wo die Kohlensäure rasch entweicht. Aus den doppelkohlensauren Salzen entstehen einfachkohlensaure, während sich Eisen- und Manganspath durch Zutritt von Sauerstoff unter Verlust von Kohlensäure höher oxydieren. Ersterer wandelt sich um in Eisenoxydhydrat und weiter in Brauneisenstein, letzterer in die höheren Oxyde des Mangans, in Manganoxyduloxyd, Manganoxydhydrat und schliesslich in Manganhyperoxyd.

Auf diese Weise entstehen nun Süsswasserabsätze, gemengt mit organischen Substanzen, Tuff, Sinter und der Alm.

Lager von Tuffabsätzen sind in Deutschland weit verbreitet, so dass es nicht nötig erscheint, Punkte dieses Vorkommens anzuführen. Kein Land hat indess so viele ausgezeichnete Sinterabsätze aufzuweisen, als die schwäbische Alb und Italien, in welch' letzterem Lande die mächtige, kalkreiche Apenninenkette zu ihrer Bildung eine ausgezeichnete Gelegenheit bietet. Schon seit den ältesten Zeiten ist der Travertin, lapis tiburtinus der Alten, als Baumaterial sehr geschätzt, und wem sollte nicht bekannt sein, dass die Römer aus diesem Tuffe, der ziemlich porös und deshalb in hygienischer Beziehung von grösster Wichtigkeit ist, das Colosseum und andere grossartige Bauten aufführten? Derselbe wurde im Laufe der Zeit durch den Anio abgesetzt, und noch heute und unter unseren Augen bildet er sich da, wo der Fluss bei Tivoli in schäumenden Kaskaden von den Höhen des Apennin zur Campagna hinabstürzt.

Ganz dasselbe findet sich aber auch in grossem Massstabe in der Jurakette von der Schweiz bis Coburg hin und selbst in der Trias z. B. Unterfrankens, Thüringens u. s. w.

Nicht minder wichtig als jene sind Absätze von Alm. Dieser bildet den Grund der Moränenseen Oberitaliens, kommt in den zahlreichen, kleinen Torfmooren der Alpen vor, sowie in den Mooren auf den Alluvialgebieten der grösseren Flüsse, in denen des Berner Seelands, dann in den grossen Wiesenmooren längs der verschiedenen europäischen Flüsse und Ströme. Ebenso besteht der Untergrund der gewaltigen „Dismall swamp“ in Virginien, Pennsylvanien, New Jersey etc. vorherrschend aus Seekreide „the white clay of bottom“, die aus Conchylien, Infusorien (Diatomeen?), Characeen und Conferven zusammengesetzt ist. Hauptsächlich aber besitzt der Alm eine weite Verbreitung in Südbayern und der Schweiz. Derselbe bedeckt weite Strecken der Pleistocänschotterfläche in der Mächtigkeit von einigen Centimetern bis 1,20 m. Ja an der Goldach sah ihn *Sendtner* 5 m hohe Hügel zusammensetzen.

In frischem Zustande ist er breiig, krümelig und äusserst wasserhaltig, im trockenen bildet er einen krystallinischen, mürben oder griessigen, leichten, lockeren, rauhen Sand von weisser local ins Gelbliche oder Bräunliche übergehender Farbe.

Der Alm ist kohlensaurer Kalk mit wenig Magnesiacarbonat, Eisenoxyd und Thonerde, Phosphorsäure und mehr oder weniger organischen Körpern.

Er bildet sich als Niederschlag aus der doppelkohlensauren Lösung in Wasser durch Entweichen von Kohlensäure und Verdunstung des Wassers; er versagt aber, ehe er abgetrocknet ist, dem Wasser in so hohem Masse den Durchgang wie sehr thoniger Mergel oder Lehm. Beim Trocknen vermindert sich sein Volum bedeutend und er geht in eine knorpelähnliche Substanz über, die in Berührung mit der Atmosphäre eine poröse, compacte Masse bildet und in dieser Form den Uebergang zum Tuff.

Das Vorkommen des Alm ist, wie erwähnt, weit verbreitet. Nach *Sendtner* [1]) bildet er die Grundlage aller sogenannten Wiesenmoore in der Münchener Zone bis zur Donauzone, kommt stellenweise auch noch in den Mooren an der Donau vor, z. B. im Neuburger Moor in Stengelheim beim Wirth, im Rainermoor; hauptsächlich aber im Erdinger-, Dachau-Schleissheimer Moor,

---

[1]) *Sendtner*. Die Vegetationsverhältnisse von Südbayern. München 1854 pag. 126.

Memminger Hoppenried und anderen. Hier bildet er die oberste Schicht des Schotters, wo dieser von Moor- und Torflagern bedeckt ist, aber auch Schichten zwischen dem Torf selbst, so am Erdingermoos, bei Schleissheim und Olching, seltener sieht man ihn die Torflager bedecken, wie bei Lochhausen, wo er auf dem Torf 2—4′ mächtige Lager bildet.

Da Kalke von ähnlicher Beschaffenheit in den Tertiärschichten von sehr verschiedenem Alter vorkommen, so erschien es von Interesse, dieselben mit jenen der gegenwärtigen Periode genauer zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurde daher die vorliegende Arbeit auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. *v. Sandberger* ausgeführt, welcher reichliches Material zur Verfügung stellte. Dasselbe war teils von ihm selbst, teils auf seine Bitte von einem seiner früheren Schüler, Herrn Dr. *Hans Thürach*, z. Z. Assistent am kgl. Oberbergamte in München, gesammelt worden.

I. Alluviale Seekreide. Wiese am Schwansee bei Hohenschwangau.

Weisser Süsswasserkalk mit eingeschlossenen Conchylien. Verbreitete beim Glühen unter Abgabe von alkalisch reagierendem Wasser einen intensiv empyreumatischen Geruch; weisse, schwere, brennbare Gase entwichen und eine gelbbraune, teerartige Flüssigkeit schied sich ab; die Seekreide färbte sich dunkelgrau infolge Abscheidung von Kohle, beim Lösen in Salzsäure entwickelten sich Spuren von Schwefelwasserstoff.

Mit verdünnter Salzsäure versetzt löste sich der nicht geglühte Kalk, während ein Rückstand hinterblieb, der hauptsächlich aus organischen Substanzen bestand, welche sich zum grössten Teil in Kalilauge lösten; ausserdem ergab die mikroskopische Untersuchung das Vorhandensein von Quarzkryställchen und -Splittern und Spongillennadeln.

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge trat Braunfärbung der Lauge ein, nach Hinzufügen von verdünnter Salzsäure in geringem Ueberschuss zum Filtrat entstand ein brauner, flockiger Niederschlag von Ulminsäure.

Spec. Gew. = 2,59.

Die Analyse ergab:

SiO_2	=	0,648 %
Fe_2O_3	=	0,362 „
Al_2O_3	=	0,311 „
CaO	=	51,710 „
SrO		Spur
MgO	=	0,910 „
CO_2	=	40,230 „
H_2O	=	1,254 „
Org. Subst.	=	4,575 „
		100,000 %

Berechnet auf:

$CaCO_3$	=	89,136 %
CaO	=	1,794 „
$MgCO_3$	=	1,920 „

II. Alm mit Torf wechsellagernd. Torfstich von Olching.

Hellaschgraue Seekreide. Verbreitete beim Glühen unter Abgabe von alkalisch reagierendem Wasser einen intensiv brenzlichen Geruch und lieferte ein gelbbraunes Destillat von Teersubstanzen; die geglühte Masse war dunkel- bis schwarzgrau gefärbt; mit Salzsäure versetzt löste sich dieselbe unter Entwickelung von Spuren von Schwefelwasserstoff; Kohle blieb zurück.

Dieser Süsswasserabsatz löste sich ebenfalls unter Zurücklassung von structurlosen, organischen Körpern.

Kalilauge färbte sich beim Kochen mit diesem Alm intensiv braun; beim Versetzen des Filtrats mit Salzäure schied sich eine reichliche Menge von Ulminsäure ab.

Spec. Gew. = 2,49.

Die Analyse ergab:

SiO_2	=	0,76 %
Fe_2O_3	=	0,16 „
Al_2O_3	=	0,51 „
CaO	=	47,56 „
SrO		Spur
MgO	=	0,53 „
SO_3		Spuren
NaCl		Spuren
P_2O_5		Spuren
CO_2	=	37,26 „
H_2O	=	4,42 „
Org. Subst.	=	8,80 „
		100,00 %

Berechnet auf:

$CaCO_3$	=	83,34 %
CaO	=	0,89 „
$MgCO_3$	=	1,12 „

III. Weisser, mulmiger Alm. Torfstich bei Lochhausen.

Dieser lichtgraue Süsswasserkalk mit eingeschlossenen Conchylien verbreitete beim Glühen einen intensiv empyreumatischen Geruch; es entwichen brennbare Gase und braune Teerkörper schieden sich ab. Die geglühte Masse liess beim Lösen in Salzsäure sehr deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff erkennen.

Löste man einen Teil des Alms in Säuren, so hinterblieb ein brauner Rückstand von structurlosen, organischen Körpern und geringen Mengen von Quarz.

Kalilauge färbte sich braun; beim Ansäuern des Filtrats zeigte sich ein reichlicher Niederschlag von Ulminsäure.

Spec. Gew. = 2,60.

Die Analyse ergab:

SiO_2	= 0,22 %		
Fe_2O_3	= 0,08 „		
Al_2O_3	= 0,11 „	Berechnet auf;	
CaO	= 52,82 „	$CaCO_3$	= 90,75 %
SrO	Spur	CaO	= 2,00 „
MgO	= 0,77 „	$MgCO_3$	= 1,62 „
CO_2	= 40,78 „		
H_2O	= 1,30 „		
Org. Subst.	= 3,92 „		
	100,00 %		

IV. Alluviale Seekreide von Windsheim (Mittelfranken).

Gelblichgrauer, mit den Fingern leicht zerreiblicher, lockerer Süsswasserkalk, der massenhaft Conchylien, hauptsächlich Bithynia tentaculata und Planorbis spirorbis, einschloss und in Wasser vollständig zerfiel. Verbreitete beim Glühen, wie die oben beschriebenen Absätze, einen penetranten Geruch unter gleichzeitiger Abgabe von alkalisch reagierendem Wasser, es

entwichen brennbare Gase und braune Teerkörper schieden sich ab. Der Glührückstand war dunkelgrau gefärbt; beim Lösen in Salzsäure war Geruch nach Schwefelwasserstoff deutlich wahrnehmbar.

In Salzsäure löste sich die Seekreide unter Abscheidung organischer Körper.

Kalilauge färbte sich braun; nach dem Ansäuern des Filtrats entstand ein geringer, brauner, flockiger Niederschlag von Ulminsäure.

Spec. Gew. = 2,76.

Die Analyse ergab:

SiO_2	=	1,900 %
Fe_2O_3	=	0,340 „
Al_2O_3	=	0,870 „
CaO	=	52,710 „
SrO		Spur
MgO	=	0,640 „
K_2O		Spur
Na_2O	=	0,066 „
Cl	=	0,075 „
P_2O_5	=	0,095 „
SO_3	=	1,660 „
CO_2	=	39,865 „
H_2O	=	1,210 „
Org. Subst.	=	0,569 „
		100,000 %

Berechnet auf

$CaCO_3$	=	88,988 %
CaO	=	1,592 „
$MgCO_3$	=	1,350 „
$Ca_3(PO_4)_2$	=	0,210 „
$CaSO_4$	=	2,830 „

V. Pleistocäne Seekreide von Tölz.

Als letzter Abschnitt in der Entwickelungsgeschichte des Erdkörpers wird jene Schichtenfolge angesehen, deren organische Einschlüsse zum grössten Teil mit noch in derselben Gegend lebenden Pflanzen und Tieren übereinstimmen und augenscheinlich den Uebergang in die Flora und Fauna der jetzigen oder Alluvial-Periode bilden. Dieser Abschnitt führt seit langer Zeit den Namen Diluvialbildung; richtiger wäre nach *Lyell's* Vorschlag der Name „Pleistocän". Die Ablagerungen von Geröll- und Schlammassen rühren von grossartigen Ueberflutungen aus sehr verschiedenen Zeiten der Periode her, zu gleicher Zeit erfolgten aber auch Niederschläge aus stehenden Gewässern und

aus Mineralquellen, welche dieselben Organismen wie jene enthalten. Die Ablagerungen dieser Periode sind sehr weit verbreitet[1].

Die zur Untersuchung verwandte Seekreide von Tölz verbreitete beim Glühen einen intensiv empyreumatischen Geruch; doch konnten Teerkörper, wie dies bei den oben beschriebenen Seekreiden der Fall war, nicht nachgewiesen werden. Die geglühte Masse entwickelte, mit Salzsäure versetzt, Spuren von Schwefelwasserstoff.

In Wasser zerfiel das Ganze zu einer schmierigen Masse, besonders beim Erwärmen. Conchylien konnten im Schlämmrückstande nicht constatiert werden. Unter dem Mikroskope waren Quarzkrystalle und -Splitter, ausserdem amorphe Kieselsäure zu erkennen.

Beim Zersetzen mit Salzsäure hinterblieb ein hellgrauer, schmieriger Rückstand von organischen Substanzen, Kieselsäure, etwas Eisenoxyd und eine verhältnismässig grosse Menge von Thonerde.

Kalilauge färbte sich nur wenig braun; es ging eine geringe Menge Ulminsäure in Lösung, die beim Versetzen des Filtrats mit Salzsäure wieder herausfiel.

Spec. Gew. = 2,77.

Die Analyse ergab:

SiO_2	=	10,69 %
Fe_2O_3	=	1,28 „
Al_2O_3	=	4,73 „
CaO	=	39,40 „
SrO	Spur	
MgO	=	5,17 „
Na_2O	} Spuren	
Cl		
SO_3		
P_2O_5		
CO_2	=	36,54 „
H_2O	=	0,98 „
Org. Subst.	=	1,21 „
		100,00 %

Berechnet auf:

$CaCO_3$	=	70,09 %
CaO	=	0,15 „
$MgCO_3$	=	10,87 „

[1]) *F. v. Sandberger*, Die Land- und Süsswasserconchylien der Vorwelt pag. 752 ff.

VI. Obermiocäner Mergelschiefer von Oeningen in Baden.

Die Mergelschiefer von Oeningen bei Stein am Rhein gehören der Oberregion der obermiocänen, sogenannten Süsswasser-Mollasse an. Die Schichten der beiden dort ausgebeuteten Steinbrüche von Wangen und Oeningen hängen nicht zusammen und haben sich wahrscheinlich in zwei getrennten, kleinen Teichen gebildet. Die Grundlage des Seebeckens bildet eine weiche Mollasse; auf derselben lagerten sich die graulichweissen Mergelschiefer ab, in welchen Insekten und Pflanzen in wunderbarer Schönheit erhalten sind. Die Blätter der Pflanzen, deren organische Structur sehr gut erhalten ist, sind braun oder braungelb gefärbt und geben dadurch dem weissen Gestein ein schönes Aussehen. Oeningen zeichnet sich durch eine so grosse Zahl von Pflanzen und Tieren aus, wie sie kaum ein anderer Fundort aufzuweisen hat, und gewährt ein fast vollständiges Bild der damaligen Flora und Insektenwelt [1].

Der zur Untersuchung verwandte Mergelschiefer war ein leicht zu Platten spaltbarer, licht- bis dunkelgrauer Süsswasserkalk mit schön erhaltenen Blättern von Acer trilobatum, Acer tricuspidatum, Typha latissima, Salix angusta, Populus latior und Phragmites oeningensis, und Conchylien, hauptsächlich Planorbis laevis v. *Klein*, durchzogen von dunkelbraunen Streifen von Pflanzenfasern, so dass das Ganze ein filziges Gewebe darstellte, in welches die anorganischen Bestandteile sich einzulagern schienen.

Das Gestein klebte an der Zunge und besass die Härte 2,5.

Beim Glühen färbte sich der Mergelschiefer unter Abgabe von alkalisch reagierendem Wasser dunkelgrau und verbreitete einen intensiv empyreumatischen Geruch, schwere, brennbare Gase entwichen und eine hell- bis dunkelbraune, ölige Flüssigkeit schied sich ab. Beim Lösen der geglühten Masse in Salzsäure entwichen Spuren von Schwefelwasserstoff.

Selbst beim Lösen in verdünnter Salzsäure entstand ein eigentümlicher, nicht näher zu bezeichnender Geruch, wie dies

---

[1]) *F. v. Sandberger*, Die Land- und Süsswasserconchylien der Vorwelt pag. 567 und *O. Heer*, Die Urwelt der Schweiz. 2. Aufl. pag. 480 ff.

beim Lösen aller bituminösen Kalke der Fall ist; die Säure färbte sich braun und es blieb ein in Kalilauge zum grössten Teil löslicher, brauner, flockiger Rückstand von organischen Substanzen, deren Structur aber unter dem Mikroskop nicht zu erkennen war; ausserdem waren in demselben noch Quarzsplitter und einige Quarzkryställchen und Glimmerblättchen zu erkennen.

Kalilauge färbte sich beim Kochen braun infolge der Lösung von Ulminkörpern, welche bei Zusatz von Salzsäure zum Filtrat wieder ausfielen.

Spec. Gew. = 2,62.

Die Analyse ergab:

SiO_2	= 1,72 %		
Fe_2O_3	= 0,50 „		
Al_2O_3	= 1,14 „		
MnO	= 1,96 „		
CaO	= 49,82 „		
SrO	Spur	Berechnet auf:	
MgO	= 1,12 „	$MnCO_3$	= 3,18 %
K_2O	= 0,06 „	$CaCO_3$	= 86,75 „
Na_2O	= 0,10 „	CaO	= 0,97 „
Cl	= 0,04 „	$MgCO_3$	= 2,36 „
SO_3	= 0,22 „	$Ca_3(PO_4)_2$	= 0.20 „
P_2O_5	= 0,09 „	$CaSO_4$	= 0,38 „
CO_2	= 40,63 „	NaCl	= 0,07 „
H_2O	= 0,47 „		
Org. Subst.	= 2,13 „		
	100,00 %		

Da mir von diesem Mergelschiefer eine grössere Menge zur Verfügung stand, unterzog ich den in Salzsäure unlöslichen Rückstand einer genauen Untersuchung. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge in 5% Salzsäure gelöst und der Rückstand mit destilliertem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, ausgewaschen.

Ein Teil wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei sich dieselbe durch Aufnahme einer reichlichen Menge von Ulminkörpern dunkelbraun färbte, welche auf Zusatz von Salzsäure zum Filtrate in braunen Flocken wieder herausfielen.

Ein zweiter Teil wurde bei 110° C getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen. Es ergaben sich folgende Resultate:

1) 0,3165 g Substanz lieferte:

CO_2 = 0,2740 g
H_2O = 0,0891 g
Rückstand = 0,1943 g

Berechnet auf:

C = 23,61 %
H = 3,13 „
Rückstand = 61,39 „

2) 0,6426 g Substanz ergab:

Ba SO_4 = 0,1692 g
S = 3,62 %

3) 0,7152 g Substanz lieferte 4,5 ccm N
bei 17° C und 746 mm B.
N = 0,72 %

Aschenfrei berechnet:

C = 61,15 %
H = 8,10 „
S = 9,38 „
N = 1,86 „
O = 19,51 „

100,00 %

VII. Untermiocäne Seekreide von Roth bei Fladungen (Rhön).

Die Braunkohlenablagerungen und die mit denselben im Zusammenhang stehenden Ablagerungen von Seekreide in der Rhön gehören nach den Lagerungsverhältnissen und Versteinerungen zwei geologischen Perioden an, einer älteren mitteloligocänen, deren Repräsentant die Braunkohlenablagerung von Sieblos ist, von welcher weiter unten die Rede sein wird, und einer jüngeren, untermiocänen, welche unter anderen auch die Tertiärbildung von Roth bei Fladungen umfasst und welche

teils auf Tuffen der jüngeren, dichten Basalte lagert, teils mit denselben wechsellagert.

Nach *von Sandberger*[1]) war das Profil der Braunkohlenablagerung im Reipertsgraben bei Roth, ungefähr 1/2 Stunde von dem Dorfe entfernt, aus den folgenden unter 18⁰ nördlich einfallenden Schichten zusammengesetzt:

Schicht	Mächtigkeit
Gelber, marmorierter Thon, Lehm und Basaltbrocken	40 1/2 Fuss
Ockeriger Lehm und Thon	12 „
Erdige Kohle, 1. Flötz	3/4 „
Weiche Kalkschiefer mit Cypris, Unio, Planorbis dealbatus, Paludina pachystoma, nach unten in Basalttuff und Thon mit Blättern und Phosphorit übergehend . .	6 3/4 „
Erdige Kohle, 2. Flötz	2—2 1/2 „
Kalkschiefer mit Planorbis u. s. w.	8 „
Letten mit Pflanzenresten	6 3/4 „
3. Kohlenflötz	6 „

Sohle des Tagbaues nach *von Gümbel.*

Ein darunter abgeteuftes Bohrloch ergab noch:

Schicht	Mächtigkeit
Erdige Kalkschiefer	6 3/4 „
Blauer und grauer Thon	15 „
4. Kohlenflötz	2 „
Blauer Thon	3 1/2 „
5. Kohlenflötz	3 1/2 „
Schwarzer und grauer Thon	5 1/2 „
6. Kohlenflötz	1/2 „

Die im Ganzen 15 Fuss mächtige Kohle ist erdige und gemeine Braunkohle und schiefrige Pechkohle. Aus letzterer bestehen die tieferen und mächtigeren Kohlenflötze. Dass an dieser Stelle wiederholt Hebungen und Senkungen stattgefunden haben, beweisen sowohl die Schichten von Seekreide und die verschiedenen Kohlenflötze, als auch die Thonschichten, die sich auf den wieder unter Wasser gesetzten Torfmassen niederschlugen.

---

[1]) Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1879. *v. Sandberger*, Ueb. d. Braunkohlenformation der Rhön pag. 201 ff.

Die zur Untersuchung verwandte Seekreide war ein weisser, von dunklen Streifen durchzogener, mit Conchylien, hauptsächlich Planorbis declivis A. Braun, Planorbis dealbatus A. Braun, Unio und Ostracoden, Cypris angusta und Cypris nitida, vollgepfropfter Süsswasserkalk. Beim Glühen entwichen alkalisch reagierendes Wasser und schwere, weisse, brennbare Gase, welche einen intensiv empyreumatischen Geruch verbreiteten; sodann schieden sich gelb- bis dunkelbraune Oele und teerartige Körper ab.

Die geglühte Masse entwickelte, mit Salzsäure versetzt, Schwefelwasserstoff.

Kalilauge färbte sich beim Kochen mit dieser Seekreide dunkelbraun; beim Ansäuern des Filtrats fiel die Ulminsäure in braunen Flocken heraus.

Die Seekreide löste sich in Salzsäure unter Zurücklassen der organischen Körper, von Quarzsplittern und Glimmerblättchen.

Spec. Gew. = 2,45.

Ueber den Gang der chemischen Analyse sei bemerkt, dass die fein gepulverte und bis zur Gewichtsconstanz bei 105°C. getrocknete Substanz mit destilliertem Wasser zusammengebracht und längere Zeit zum Sieden erhitzt, das Ganze dann mehrere Tage stehen gelassen wurde, bis sich alles Unlösliche abgesetzt und das Wasser sich geklärt hatte. Es wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der im Wasser unlösliche Rückstand wurde mit 5% Essigsäure behandelt; auf den hier verbleibenden Rückstand liess ich sodann 10% Salzsäure und auf den Rest Fluorwasserstoffsäure einwirken. Die einzelnen Filtrate wurden schliesslich analysiert.

Die Analyse ergab:

	Löslich in				Pausch-Analyse.
	Wasser	Essigsäure	Salzsäure	Flusssäure	
SiO_2	—	—	0,010	—	2,938 %
FeO	0,039	—	—	—	0,039 "
Fe_2O_3	—	Spur	0,186	1,110	1,296 "
Al_2O_3	—	—	0,290	0,300	0,590 "
MnO	—	—	—	—	Spur
CaO	0,296 *)	44,980	0,160	Spur	45,436 "
SrO	—	Spur	—	—	Spur
MgO	—	—	2,120	—	2,150 "
Na_2O	0,027	—	Spuren	0,220	0,247 "
K_2O	0,004	—		1,666	1,670 "
CO_2	0,234	nicht bestimmt	—	—	35,018 "
Cl	0,035	—	—	—	0,035 "
J	—	—	—	—	Spur
SO_3	Spur	—	0,250	—	0,250 "
P_2O_5	—	—	0,075	—	0,185 "
H_2O	—	—	—	—	1,900 "
Org. Subst.	0,050	nicht bestimmt	nicht bestimmt	—	8,246 "
					100,000 %

Berechnet auf:

$CaCO_3$ = 74,211 %
CaO = 3,484 "
$Ca_3(PO_4)_2$ = 0,404 "
$CaSO_4$ = 0,425 "
$MgCO_3$ = 4,515 "

Auch hier wurde der in Salzsäure unlösliche Rückstand, welcher die organischen Körper enthielt, einer Elementaranalyse unterzogen und zwar gab:

*) Diese Menge Kalk scheint trotz vorsichtigen Arbeitens durch die Filterporen in das Filtrat gelangt zu sein.

1) 0,1795g Substanz

H_2O	=	0,1024g
CO_2	=	0,2628g
Rückstand	=	0,0661g

Berechnet auf:

H	=	6,34 %
C	=	39,92 „
Rückstand	=	36,83 „

Der Rückstand enthielt: SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO(Spur), K_2O, Na_2O.

2) 0,4611g Substanz gab bei 19,3°C und 747 mm B:
N = 10,98 ccm = 2,68%.

3) 0,6296g Substanz gab:

$BaSO_4$	=	0,2045g
S	=	4,46 %.

Aschenfrei berechnet:

C	=	63,20 %
H	=	10,03 „
S	=	7,06 „
N	=	4,25 „
O	=	15,46 „
		100,00 %

VIII. Stinkkalk aus dem Mangfallthale (Oberbayern).

Sowohl dieser als der folgende Stinkkalk von Tölz gehören der oberoligocänen Mollasse von Südbayern an. Sie ist ausgezeichnet durch viele Braunkohlenablagerungen, welche von Mergel und Sandsteingebilden eingeschlossen und von Stinkkalk begleitet werden.

Letzterer ist ein bituminöser, graulich-weisser bis schwärzlicher, dünngeschichteter Süsswasserkalk, welcher die Pechkohlenflötze zu begleiten, häufig auch zu verunreinigen pflegt und diese zuweilen ganz ersetzt.

Solche Kalke kommen nach v. *Gümbel*[1]) nie ohne Spur von Pechkohlenflötzchen vor und umschliessen constant Land- und Süsswasserschnecken neben einem Gewirre zahlreicher, pflanzlicher Teilchen, welche zum Teil von zersetzten Torfpflanzen, zum Teil von Süsswasseralgen herrühren; sie bleiben als ein oft dicht verfilztes Gewebe zurück, wenn man den Kalk durch Säuren entfernt hat.

Westwärts vom Inn, zwischen der grossen Moor- und Filzebene des Inns und der Mangfall breitet sich das kohlenreiche Revier des Cyrenenmergels, der Miesbacher Kohlendistrikt, aus. Hier begleitet der Stinkkalk unmittelbar die Kohle und zwar wechseln Braunkohlenflötze und Mergel mit Stinkkalk, welcher stellenweise reichlich Planorbis declivis A. Braun, Sphaerium prominulum Reuss u. s. w. enthält[2]).

Der einer Untersuchung unterzogene Stinkkalk war dunkelgrau gefärbt, äusserst zäh, reich an Conchylien: Pisidium, Planorbis und Ostracoden und von schwarzen, bituminösen Adern durchzogen. Im Glührohr entwickelte derselbe einen intensiv empyreumatischen Geruch, weisse, dichte, brennbare Gase erfüllten das Rohr und gelbbraune Teerkörper schieden sich ab. Der Kalk färbte sich vollständig schwarz von abgeschiedener Kohle, löste sich klar in Salzsäure unter Abscheidung der Kohle, wobei Geruch nach Schwefelwasserstoff deutlich wahrzunehmen war.

Der nicht geglühte Kalk löste sich in Salzsäure; nur organische Körper und etwas Quarz blieben ungelöst.

Kalilauge färbte sich dunkelbraun, indem sie die Ulminkörper löste, die bei Zusatz von Salzsäure zum Filtrat wieder abgeschieden wurden.

Spec. Gew. = 2,59.

---

[1]) *v. Gümbel*, Geognostische Beschreibung des bayer. Alpen-Gebirges pag. 698.

[2]) ibid. pag. 703.

Die Analyse ergab:

SiO_2	=	0,115 %
Fe_2O_3	=	0,260 „
Al_2O_3	=	0,551 „
MnO	=	0,626 „
CaO	=	51,540 „
SrO	Spur	
MgO	=	0,643 „
K_2O	=	0,083 „
Na_2O	=	0,490 „
Cl, SO_3	Spuren	
P_2O_5	=	0,060 „
CO_2	=	40,780 „
H_2O	=	1,150 „
Org. Subst.	=	3,702 „
		100,000 %.

Es entspricht:

$MnCO_3$	=	1,013 %
$CaCO_3$	=	90,195 „
CaO	=	0,961 „
$MgCO_3$	=	1,350 „
$Ca_3(PO_4)_2$	=	0,130 „

IX. Stinkkalk des Cyrenenmergels von Tölz.

Westlich des sogenannten Miesbacher Kohlendistrikts, zwischen Mangfall und Isar, zu welchem Revier die einzelnen Flötze jenes Distrikts herübersetzen, tritt die oligocäne Mollasse nicht häufig zu Tage. Südwärts der von Miesbach nach Tölz ziehenden Strasse erheben sich einzelne langgezogene Rücken, deren Kern die ältere Mollasse ausmacht. Schichten mit Kohlenflötzen sind zwar hier ebenfalls vorhanden, scheinen aber geringe Mächtigkeit zu besitzen [1]).

Der zur Untersuchung verwandte Stinkkalk war ein dunkelgrauer (Pulver etwas heller), sehr zäher, mit bald dunkleren, bald helleren, bituminösen Streifen durchzogener Süsswasserkalk, der beim Glühen einen intensiv empyreumatischen Geruch verbreitete und ein Destillat einer hell- bis dunkelbraunen, öligen Flüssigkeit und Teerkörper, sowie ein schweres, brennbares Gas von intensivem Geruch lieferte. Die geglühte Masse entwickelte mit Salzsäure versetzt Spuren von Schwefelwasserstoff.

---

[1]) *v. Gümbel*, Geognost. Beschreibung des bayerischen Alpen-Gebirges pag. 713.

Schon beim Lösen des Kalkes in Salzsäure trat der charakteristische, bituminöse Geruch auf und ein brauner, structurloser Rückstand blieb ungelöst, der sich dann aber zum grossen Teil in Kalilauge löste. Auch beim Kochen des Kalkes mit Kalilauge färbte sich dieselbe intensiv dunkelbraun durch Aufnahme von Ulminsäure, welche beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure in grosser Menge in braunen Flocken wieder ausfiel.

Spec. Gew. = 2,58.

Die Analyse ergab:

SiO_2	=	1,81 %
Fe_2O_3 / Al_2O_3	=	0,84 „
CaO	=	51,30 „
SrO	Spur	
MgO	=	1,44 „
P_2O_5 / SO_3	=	Spuren
CO_2	=	41,08 „
H_2O	=	0,53 „
Org. Subst.	=	3,00 „
		100,00 %

Berechnet auf:

$CaCO_3$	=	89,77 %
CaO	=	1,03 „
$MgCO_3$	=	3,02 „

Genau so wie die beiden letztgenannten Kalke verhalten sich sowohl in chemischer als physikalischer Beziehung der Stinkkalk vom Peissenberg [1]) mit massenhaften Conchylieneinschlüssen, der ebenfalls von schwarzen, glänzenden, bituminösen Adern durchzogen ist, und der Stinkkalk von Bohmloch bei Wörmsmühle im Leitzachthale [2]); beide gehören der oberen Abteilung des Cyrenenmergels an. Letzterer ist von dunkelgrauer Farbe und ebenfalls vollgepfropft von Conchylien, so dass deren Schalen das Gestein ganz fleckig erscheinen lassen. Er wird von schwarzglänzenden, bituminösen Streifen in abwechselnden Lagen von ungefähr $^1/_2$ bis 4 mm Dicke durchzogen. Beide Kalke liefern beim Glühen braune, ölige Massen und Teerkörper, sowie brennbare Gase von intensivem Geruch.

Die schwarzen, wie Pechkohle aussehenden Streifen brannten mit schlechter, stark russender Flamme unter Verbreitung

---

[1]) *v. Gümbel*, Geognost. Beschreibung des bayer. Alpen-Gebirges pag. 720. 725 ff.

[2]) Geognostische Jahreshefte. III. Jahrg. 1890. pag. 50.

von intensivem Geruch. Vor dem Gebläse brannte sich die Masse ganz weiss ohne bedeutende Volumverminderung und löste sich in Salzsäure unter starker Entwickelung von Schwefelwasserstoff klar auf. Die Lösung enthielt etwas Fe_2O_3 und Al_2O_3, viel CaO, Spur SrO.

X. Mitteloligocäner Süsswasserkalk von Sieblos bei Abtsroda (Rhön).

Die plateauförmige Rhön wurde in der Tertiärperiode der Schauplatz grossartiger vulkanischer Thätigkeit. Hier steht mit den basaltischen Gesteinen, die in zusammenhängender Form vorherrschen, das Vorkommen von Braunkohlen, aber nicht überall gleich abbauwürdig, in innigster Verbindung. Aber es gibt auch Braunkohlenbildungen, welche älter sind als die vulkanischen Gesteine, so namentlich jene von Sieblos bei Abtsroda und diese möge nun besprochen werden.

In geologischer Beziehung ist die Kohlenbildung von Sieblos unzweifelhaft die interessanteste der Rhön. Da ihre Schichten nicht mit Basalt wechseln, wohl aber von der mächtigen Basaltmasse der Wasserkuppe überdeckt werden, so ist sie abgelagert worden, ehe die basaltischen Eruptionen auf der Rhön begannen und zwar, wie ihre organischen Reste zeigen, in einem von reicher Vegetation umgebenen und von einer sehr interessanten Fauna belebten Süsswassersee[1]).

Die Ablagerung besteht nach *Hassenkamp* aus:

Basaltgeröll	10 Fuss
Papierkohle	3 "
Mergel	1 "
Pechkohle	4 "
Papierkohle	1 "
Pechkohle	6—10 "
Mergel	

Noch tiefer tritt bituminöser Sand und Thon hervor, welche auf dem die Sohle der ganzen Tertiärbildung ausmachenden Buntsandstein aufruhen.

---

[1]) Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1879. *v. Sandberger*, Ueb. d. Braunkohlenformation der Rhön pag. 179 u. 180.

Die Kohle, ein ziemlich schlechtes Heizmittel, wurde früher zur Gewinnung von Paraffin und anderen Kohlenwasserstoffen auf dem Wege der trockenen Destillation bergmännisch abgebaut.

Flora und Fauna ist hier prächtig vertreten und *v. Sandberger* hat ihnen einen tropisch amerikanischen Charakter zuerkannt.

Hauptleitmuschel ist Euchilus Chastelii Nyst sp., dann ist häufig vertreten Planorbis depressus Nyst und Hydrobia dactylodes *Sdb.*, etwas seltener Melania Nystii Duchastel; Landschnecken sind dagegen äusserst selten. Im Uebrigen verweise ich auf die oben erwähnte Abhandlung von *v. Sandberger* [1]).

Die Untersuchung des Süsswasserkalkes ergab folgendes:

Der hellgraue, schiefrige Kalk mit reichlichen Einschlüssen von Conchylien, hauptsächlich Euchilus Chastelii Nyst sp. und Planorbis depressus Nyst, verbreitete beim Glühen einen intensiv brenzlichen Geruch. Es entwichen kleine Mengen brennbarer Gase; Teerkörper konnten nicht constatiert werden. Die geglühte Masse entwickelte, mit Salzsäure versetzt, wenig Schwefelwasserstoff.

Beim Lösen des Kalkes in Salzsäure blieb eine braune, structurlose Masse, Ulminkörper, ungelöst.

Kalilauge färbte sich beim Kochen mit diesem Kalke braun; nach dem Versetzen des Filtrats mit Säuren fielen einzelne hellbraune Ulminflöckchen aus.

Spec. Gew. = 2,74.

Die Analyse ergab:

SiO_2	=	1,71 %
Fe_2O_3	=	0,38 „
Al_2O_3	=	0,44 „
MnO	=	0,69 „
CaO	=	53,44 „
SrO	Spur	
MgO	=	0,33 „
CO_2	=	42,01 „
H_2O	=	0,37 „
Org. Subst.	=	0,63 „
		100,00 %

Berechnet auf:

$CaCO_3$	=	93,68 %
CaO	=	0,98 „
$MgCO_3$	=	1,12 „
$MnCO_3$	=	0,69 „

[1]) Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1879.

XI. Obereocäne Seekreide (Calcaire de St. Ouen) von Paris.

Die sables moyens im Pariser Becken werden überlagert durch weisse, bräunliche oder gelbe, zuweilen zellige Kalksteine, die häufig in weiche Mergel übergehen, und dieser Ablagerung wurde der Name „Calcaire de St. Ouen“ beigelegt. Sie wird überall durch das massenhafte Vorkommen von Limnaeus acuminatus und longiscatus, Planorbis goniobasis, obtusus und lens bezeichnet und ist der Hauptsache nach als reine Süsswasserbildung zu betrachten [1]).

Das zur Untersuchung verwandte Material war ein weissgrauer Süsswasserkalk mit Conchylieneinschlüssen, der beim Glühen einen intensiven Geruch verbreitete und sich durch abgeschiedene Kohle dunkelgrau färbte.

Beim Lösen in Salzsäure hinterblieb ein hellbrauner, flockiger Rückstand von organischen Körpern, denen noch Quarzsplitter beigemengt waren.

Kalilauge färbte sich beim Kochen mit diesem Kalke dunkelbraun, das Filtrat liess nach dem Ansäuern Ulminsäure fallen.

Spec. Gew. = 2,62.

Die Analyse ergab:

SiO_2	=	2,05 %			
Fe_2O_3, Al_2O_3	=	0,52 „			
MnO	=	0,15 „	Berechnet auf:		
CaO	=	51,56 „	$CaCO_3$	=	87,86 %
MgO	=	1,83 „	CaO	=	2,30 „
SO_3	=	0,08 „	$MgCO_3$	=	3,84 „
P_2O_5	Spur		$MnCO_3$	=	0,23 „
CO_2	=	40,75 „	$CaSO_4$	=	0,14 „
H_2O	=	0,51 „			
Org. Subst.	=	2,55 „			
		100,00 %			

[1]) *v. Sandberger*, Die Land- und Süsswasserconchylien der Vorwelt pag. 112 und 198.

XII. Süsswasserkalk der oberen Kreide-Formation von Peynier bei Marseille.

Zum Schlusse seien noch die Resultate der Untersuchungen eines Süsswasserkalkes der oberen Kreideformation erwähnt:

Dieser Kalk lagert auf denselben Rudisten-Kalken, welche in den nordöstlichen Alpen von den Süsswasserbildungen der Gosau-Schichten bedeckt werden, und eine 4—500 m mächtige Ablagerung darstellen, deren oberstes Glied, dunkelrote Thone und Conglomerate, von einem Kalkstein überlagert wird, welcher mit dem tiefsten nordfranzösische Eocän, dem Kalke von Rilly, für gleichalt zu halten ist. Diese Ablagerung entspricht der gesamten meerischen oberen und obersten Kreide. Am vollkommensten ist sie in dem ungefähr 800 qkm bedeckenden Becken von Fuveau bei Marseille entwickelt, welches durch seine mächtigen Braunkohlenlager und hydraulischen Kalke eine bedeutende Industrie hervorgerufen hat [1]).

Der Kalk von Peynier enthält ziemlich gut erhaltene Conchylien und zwar Paludina novemcostata, Cyclotus primaevus, Bulimus tenuistriatus, Cerithium strictiplicatum, Bulimus proboscideus, Glandina affuvelensis, Neritina Brongniartina und von Bivalven: Cyrena globosa und Cyrena Ferrusaci.

Der zur Analyse verwandte Kalk verbreitete beim Glühen wie alle oben genannten Kalke einen intensiv brenzlichen Geruch; Abscheidung einer geringen Menge von Teerkörpern konnte ebenfalls constatiert werden.

In Salzsäure löste sich der Kalk unter Abscheidung organischer Körper.

Kalilauge färbte sich beim Kochen mit dem Kalke braun, das Filtrat liess nach dem Ansäueren braune Ulminkörper fallen.

Spec. Gew. = 2,75.

---

1) v. *Sandberger*, Die Land- und Süsswasserconchylien der Vorwelt pag. 84 ff.

Die Analyse ergab:

SiO_2	=	1,93 %
Fe_2O_3, Al_2O_3	=	1,10 „
CaO	=	53,48 „
SrO	Spur	
MgO	=	0,16 „
CO_2	=	41,31 „
P_2O_5, Cl	Spuren	
H_2O	=	0,56 „
Org. Subst.	=	1,46 „
		100,00 %

Berechnet auf:

$CaCO_3$	=	93,50 %
CaO	=	1,12 „
$MgCO_3$	=	0,33 „

Uebersicht der

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	$MnCO_3$	$CaCO_3$	$Ca_3(PO_4)_2$
I. Alluviale Seekreide von Schwansee . .	0,648	0,362	0,311	—	89,136	—
II. Alm mit Torf wechsellagernd v. Olching .	0,76	0,16	0,51	—	83,34	Spur
III. Weisser, mulmiger Alm v. Lochhausen .	0,22	0,08	0,11	—	90,75	—
IV. Alluviale Seekreide v. Windsheim . . .	1,900	0,340	0,870	—	88,988	0,210
V. Pleistocäne Seekreide v. Tölz	10,69	1,28	4,73	—	70,09	Spur
VI. Obermiocäner Mergelschiefer v. Oeningen .	1,72	0,50	1,14	3,18	86,75	0,20
VII. Untermiocäne Seekreide von Roth . .	2,938	$FeO + Fe_2O_3$ 1,335	0,590	Spur	74,211	0,404
VIII. Stinkkalk aus dem Mangfallthale . . .	0,115	0,260	0,557	1,013	90,195	0,130
IX. Stinkkalk d. Cyrenenmergels v. Tölz . .	1,81	0,84 (Fe₂O₃ + Al₂O₃)		—	89,77	Spur
X. Mitteloligocäner Süsswasserkalk v. Sieblos	1,71	0,38	0,44	0,69	93,68	—
XI. Obereocäne Seekreide von Paris	2,05	0,52 (Fe₂O₃ + Al₂O₃)		0,23	87,86	Spur
XII. Süsswasserkalk d. ob. Kreide v. Peynier .	1,93	1,10 (Fe₂O₃ + Al₂O₃)		—	93,50	„
Mitteleocäner Süsswasserkalk v. Montferrier	0,42	0,32 (Fe₂O₃ + Al₂O₃)		—	91,68	„

Analysen-Resultate.

Ca SO_4	Ca O	$MgCO_3$	Sr CO_3	K_2 O	Na_2O	Cl	J	H_2 O	Org. Subst.	Spec. Gew.
—	1,794	1,920	Spur	—	—	—	—	1,254	4,575	2,59
Spur	0,89	1,12	„	—	Spur	Spur	—	4,42	8,80	2,49
—	2,00	1,62	„	—	—	—	—	1,30	3,92	2,60
2,830	1,592	1,350	„	Spur	0,066	0,075	—	1,210	0,569	2,76
Spur	0,15	10,87	„	—	Spur	Spur	—	0,98	1,21	2,77
0,38	0,97	2,36	„	0,06	0,10	0,04	—	0,47	2,13	2,62
0,425	3,484	4,515	„	1,670	0,247	0,035	Spur	1,900	8,246	2,45
Spur	0,961	1,350	„	0,083	0,490	Spur	—	1,150	3,702	2,59
„	1,03	3,02	„	—	—	—	—	0,53	3,00	2,58
—	0,98	1,12	„	—	—	—	—	0,37	0,63	2,74
0,14	2,30	3,84	„	—	—	—	—	0,51	2,55	2,62
—	1,12	0,33	„	—	Spur	Spur	—	0,56	1,46	2,75
—	–	7,20	„	—	„	„	—	0,26	0,12	2,76

Die Untersuchungen der Süsswasserkalke der verschiedenen Abteilungen der tertiären Formation und jenes Kalkes der oberen Kreide ergaben folgendes Resultat:

Diese Süsswasserkalke enthalten mehr oder weniger organische Körper, teils freie Ulmin- und Huminstoffe, teils Säuren, hauptsächlich Ulminsäure, gebunden an Kalk. Beim Glühen zersetzen sich die organischen Körper, verbreiten einen intensiv empyreumatischen Geruch, liefern brennbare Gase und alkalisch reagierende Destillate, welche aus den verschiedensten organischen Körper bestehen, von denen weiter unten die Rede sein wird. Ausserdem sind darin noch stickstoff- und schwefelhaltige organische Verbindungen vertreten, welche hauptsächlich von der Zersetzung tierischer Körper resp. deren Eiweisssubstanzen herrühren müssen.

Berzelius schied sowohl Quell- und Quellsatzsäure, als auch Cren- und Apocrensäure aus Ocker, Ackererde und Wasser ab und aus den Analysen vieler solcher Absätze ist zu entnehmen, dass ein Teil der Basen an organische Säuren gebunden sein müsse.[1])

Unter anderen sei hier die Analyse einer Bergmilch von Hildesheim erwähnt, die von Dr. *Weber*[2]) ausgeführt wurde.

G. Rose bezeichnet die Bergmilch als einen lockeren, erdigen, schneeweissen Absatz von kohlensaurem Kalk, der sich auf Klüften und in den Höhlen des dichten Kalksteins verschiedener Formationen findet. *Ehrenberg*[3]) fand, dass er aus lauter kleinen Stäbchen, die oft in paralleler Richtung an einander gereiht sind, besteht, also von krystallinischer Beschaffenheit ist.

Die Bergmilch löste sich in Salzsäure ohne Rückstand zu einer ungefärbten Flüssigkeit auf. Im Platintiegel schwach geglüht, färbte sie sich graulichweiss, wurde porös und löste sich in Salzsäure unter Abscheidung von Kohle.

Das spec. Gew. betrug 2,801 bei 11,3^0 R.

---

1) *Mulder*. Die Chemie der Ackerkrume 1862 Bd. I. pag. 264 ff.

2) Abhandlungen d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1856. *G. Rose*. Ueber die heteromorphen Zustände der kohlens Kalkerde. pag. 70.

3) *Poggendorff's* Ann. von 1836. Bd. 39. pag. 105.

Die Analyse ergab:			Sauerstoff:
CaO	=	54,81 %	15,59
MgO	=	0,33 „	0,13
K_2O	=	1,34 „	0,23
Al_2O_3 / Fe_2O_3	=	0,44 „	
CO_2	=	40,07 „	29,11
Verlust u. org. Subst.	=	3,01 „	
		100,00 %	

Berechnet man die Kohlensäure auf Kalk und Magnesia, so erhält man:

$CaCO_3$	=	90,24 %
CaO	=	4,28 „
$MgCO_3$	=	0,69 „

Die Kohlensäure reicht nicht hin, um Ca O zu sättigen; es ist daher anzunehmen, dass der noch übrige Teil an die organische Substanz gebunden ist.

Demel [1]) hat zuerst nachgewiesen, dass der Kalk des Dopplerits, der eine massenhafte Bildung homogener Ulminverbindungen darstellt, an die organische Substanz gebunden sei und dass der Dopplerit „als das Calciumsalz einer oder mehrerer Säuren aus der Reihe der Humussubstanzen“ zu betrachten sei.

Ebenso fand *Wiegmann* [2]), dass die Humussäuren zum Teil an Metallbasen gebunden seien und *Websky* [3]) kam durch seine chemischen Analysen des Torfs zu der Anschauung, dass bei solchem Torf, wo Kalk den Hauptbestandteil der Asche bildet, sich dieser — falls er nicht als Gyps vorhanden — mit einem organischen Bestandteil des Torfes chemisch verbinde.

Früh [4]) charakterisiert den Dopplerit als ein sehr langsam und homogen gebildetes Produkt der Vertorfung, dessen basische

1) Sitzungsberichte der Wiener Akad. vom 17. Okt. 1882. *Demel.* Ueb. den Dopplerit von Aussee. pag. 872.

2) *Wiegmann.* Ueb. die Entstehung, Bildung und das Wesen des Torfes. Braunschweig 1837.

3) *Websky.* Beiträge zur Erkenntnis der Zusammensetzung und Bildung des Torfes. Journal f. prakt. Chemie. Bd. 92. pag. 65. 1864.

4) *Früh.* Ueber Torf und Dopplerit. Inaug.-Diss. Zürich 1883. pag. 80 und Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften. Hamburg 1891. Bd. XI. H. III. pag. 45.

Mineralstoffe zum kleinen Teil an die gleichzeitig vorkommenden Mineralsäuren, zum grössten Teil an die organische Substanz und zwar an die Ulminsäure (manchmal mit Ulmin gemengt) gebunden sind.

Eine Aschenanalyse des lufttrocknen Dopplerits von Markt-Aussee in Steiermark, ausgeführt von *J. Schuler*, und eine solche von Gonzen, Kant. Appenzell I. Rh., ausgeführt von Dr. *Fleischer*, hatten folgendes Resultat:

		Aussee	Gonzen
Aschenmenge	=	5,1 %	4,42 %
K_2O	=	0,99 „	1,05 „
Na_2O			0,66 „
CaO	=	72,67 „	74,19 „
MgO	=	2,03 „	5,58 „
Fe_2O_3	=	12,02 „	8,52 „
Al_2O_3			—
P_2O_5		—	0,96 „
SO_3	=	4,36 „	8,45 „
SiO_2		—	0,59 „
Cl_2	=	1,09 „	—
Unlöslich	=	6,80	?
		99,96 %	100,00 %

Der Asche können mehr oder weniger in Säuren unlösliche Mineralsplitter als Quarz, Glimmer, Hornblende und Kaolinkörner beigemengt sein.

Die Kohlensäure im Dopplerit von Markt-Aussee, der bei 110° C getrocknet war, betrug 0,16 %. Diese geringe Menge Kohlensäure, ebenso wie die geringen Quantitäten von SO_3 und Cl im Verhältnis zu der im Dopplerit vorhandenen Kalkmenge lassen gewiss den Schluss zu, dass der Kalk chemisch an die organische Substanz des Dopplerits gebunden ist. [1])

Dass in Süsswasserabsätzen, in denen Humussäuren vorkommen, diese Körper hauptsächlich an Kalk gebunden sind, ist durch die vorausgehenden Analysen der Kalkabsätze zur Genüge bewiesen; dass dagegen in solchen Niederschlägen, in denen

---

1) vid. pag. 21.

keiner jener Körper zu constatieren war, die Kohlensäure zur Sättigung der betreffenden Basen hinreichte, mag noch folgende Analyse darthun:

Die Untersuchung eines mitteleocänen Süsswasserkalkes von Montferrier (Dép. Hérault) ergab folgendes Resultat:

Dieser weisse, etwas in's Graue spielende, äusserst zähe Süsswasserkalk mit schön erhaltenen Conchylien, hauptsächlich Planorbis pseudammonius, die vollständig in Kalkspath (R) umgewandelt waren, entwickelte beim Glühen einen brenzlichen Geruch und färbte sich etwas dunkel; die geglühte Substanz entwickelte, mit Salzsäure versetzt, Spuren von Schwefelwasserstoff.

Beim Lösen der nicht geglühten Substanz in Salzsäure hinterblieb nur eine geringe Quantität eines flockigen, schmutziggrauen Rückstandes.

Kalilauge färbte sich beim Kochen mit diesem Süsswasserabsatz nur wenig braun; auf Zusatz von Salzsäure zum Filtrat schied sich keine Ulminsäure ab.

Spec. Gew. = 2,76.

Die Analyse ergab:

SiO_2	=	0,42 %
Fe_2O_3, Al_2O_3	=	0,32 „
CaO	=	51,34 „
SrO	Spur	
MgO	=	3,43 „
Na_2O, P_2O_5, Cl, SO_3	Spuren	
CO_2	=	44,11 „
H_2O	=	0,26 „
Org. Subst.	=	0,12 „
		100,00 %

Berechnet auf:
$CaCO_3$ = 91,68 %
$MgCO_3$ = 7,20 „

Da es von grossem Interesse war, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der organischen Körper kennen zu lernen, wurden auch diese einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Zu diesem Zwecke brachte ich die verschiedenen Kalke mit verdünnter Salzsäure zusammen, um den Kalk und die übrigen löslichen Basen zu entfernen. Es konnten unter dem Mikroskope nur braune, structurlose Massen und hier und da Quarzkryställchen und -Splitter, Glimmerschüppchen und Kaolin constatiert werden. Nicht einmal in dem Rückstande des in Salzsäure gelösten Mergelschiefers von Oeningen, der ganz durchzogen war von scheinbar gut erhaltenen Blättern konnte eine Structur erkannt werden. In der untermiocänen Seekreide von Roth dagegen war ein sehr schön erhaltenes Blatt einer Salix enthalten, dessen Structur unter dem Mikroskop deutlich erkennbar war.

Im allgemeinen aber kann man behaupten, dass die organischen Gebilde vollständig verschwunden sind und durch eindringendes kalkhaltiges Wasser mit solchem ausgefüllt wurden und dass sich der Kalk entweder unter Verlust von Kohlensäure mit den freien Ulmin- und Huminsäuren oder durch Umsetzung der ulmin- und huminsauren Akalien mit diesen Säuren verband, welche Verbindungen sich beim Glühen zersetzten und jenen intensiv brenzlichen Geruch und die Abscheidung von Oel und Teerprodukten bedingten.

Behufs der Isolierung der in den Seekreiden enthaltenen Ulminkörper brachte ich den in Salzsäure unlöslichen Rückstand sowohl als auch die Wasserabsätze selbst mit verdünnter Kalilauge zusammen, filtrierte nach längerem Kochen von den unlöslichen Bestandteilen ab und nach Zusatz von Salzsäure zum Filtrat fiel die Säure als hell- bis dunkelbrauner Niederschlag aus.

Unter dem Mikroskop stellte dieser Körper eine hell- bis dunkelbraune, structurlose Masse dar, die in Berührung mit verdünnter Kalilauge, welche ich unter das Deckgläschen einfliessen liess, sich lebhaft bewegte und allmählich unter Volumvergrösserung anfing, hellbraun zu werden und sich zu lösen. Fügte ich verdünnte Salzsäure hinzu, so schrumpfte das Ganze wieder zusammen und die braunen, flockigen Körper fielen aus. Durch öfteres Behandeln mit Kalilauge und Salzsäure wurde die Masse empfindlicher, Quellung und Schrumpfung traten rascher ein, wie dies auch *Früh*[1]) bei der Untersuchung von Ulmin- und Huminkörpern, die er aus Torf gewonnen hatte, bemerkte.

[1]) *Früh*. Ueb. Torf und Dopplerit. Inaug.-Diss. Zürich 1883. pag. 54.

Nicht minder charakteristisch für die Ulmin- und Huminstoffe ist, was schon *Mulder*[1]) beobachtete, dass sowohl Ulmin als Humin, als auch Ulmin- und Huminsäure, die in Wasser unlöslich sind, bei der Behandlung mit Kalilauge, während die Säuren sich leicht mit dem Kali zu Salzen verbinden, allmählich auch Ulmin und Humin, die als solche in Kalilauge unlöslich sind, bei längerer Behandlung mit derselben in die Säuren übergehen, nach ihrer Abscheidung aus der Kaliverbindung durch Salzsäure in beträchtlicher Menge in Wasser löslich sind, besonders dann, wenn die Salzsäure durch Auswaschen grösstenteils entfernt ist.[2])

Beim Trocknen werden die Volumina dieser Körper stark verringert, sie werden schwarz und glänzend und sind dann nur noch durch den Strich von einander zu unterscheiden.

Einer Elementaranalyse habe ich die aus den Seekreiden gewonnene Ulminsäure nicht unterzogen, da sie sich bei der Temperatur über 100° C teilweise zersetzte. Auch ist es ungemein schwierig, die Säure rein darzustellen. Da sie aus lauter Flöckchen besteht, so filtrieren diese bei gewöhnlichem Druck sehr langsam infolge Verstopfung der Filterporen; dann halten sie leicht Kalisalze zurück, welche sehr schwer auszuwaschen sind. *Mulder* machte wiederholt darauf aufmerksam, dass die Ulmin- und Huminsäure gerne Ammoniak und Salze, welche mit diesen Säuren in Berührung kommen, zurückhalten und *Sestini*[3]) fand für diese Säuren einen Aschengehalt von beziehungsweise 1,2 – 1,3 % und 0,75—3,4 % wesentlich aus Kaliumcarbonat bestehend.

Die abgeschiedene Ulminsäure brachte ich nun mit folgenden Reagentien zusammen:

Concentrirte Schwefelsäure löste allmählich die Substanz unter Entwickelung von schwefliger Säure und verwandelte sie in einen schwarzen Brei.

Chlor entfärbte die in Wasser suspendierte braune Ulminsäure und verwandelte sie in ein gelbes Oxydationsproduct, die

---

1) *Mulder*. Die Chemie der Ackerkrume. 1862. Bd. I. pag. 249.

2) vid. pag. 12.

3) *Sestini*. Ueb. d. Ulminverbindungen, welche bei Einwirkung von Säuren auf Zuckerstoffe erzielt werden. Landwirtschaftliche Versuchsstationen. Bd. 26 und 27. 1881.

Quellsatzsäure, welche sich in verdünnter Kalilauge sehr leicht zu einer gelbbraunen Flüssigkeit löste; auf Zusatz von Säuren fiel die Quellsatzsäure in gelben Flocken wieder aus.

Concentrierte Salpetersäure löste die Ulminsäure unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure zu einer rotbraunen Flüssigkeit; bei Zusatz von Kalilauge färbte sich diese dunkelbraun, welche Farbe bei Zusatz von Salzsäure in hellbraun umschlug.

Schliesslich wurde eine grössere Menge der Seekreide von Roth bei Fladungen der trockenen Destillation unterworfen.

Das Destillat bildete eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit von penetrantem Geruch und alkalischer Reaction. Die entweichenden Gase besassen denselben Geruch und brannten mit ungefähr halb so grosser Leuchtkraft wie eine gleich grosse, brennende Gasflamme.

Das Wasser, durch welches das Gas geleitet wurde, reagierte ebenfalls alkalisch.

Auf Bitten des Herrn Prof. Dr. *v. Sandberger* unterwarf Herr Dr. *v. Gerichten* in Höchst a/M. bereitwilligst eine grössere Menge der Seekreide von Roth der trockenen Destillation, wofür ich meinen innigsten Dank ausspreche.

$2^1/_2$ Centner Seekreide ergaben 1,395 Kgr wasserfreies, braunes, schwer flüssiges, intensiv empyreumatisch riechendes Oel von spec. Gewicht 0,936; bei längerem Stehen an der Luft färbte es sich schwarzbraun. Es lieferte schon bei 25^0 C entzündbare Dämpfe; die Entflammungstemperatur des Oeles lag bei 38—40^0 C; es brannte mit stark russender Flamme.

Das Oel wurde der Destillation unterworfen, wobei $38{,}49^0/_0$ schwerflüssiger Rückstand von schwarzbrauner Farbe hinterblieb, dessen spec. Gew. 0,99 betrug.

Die flüchtigen Oele destillierten zwischen 60—320^0 C und betrugen $61{,}51^0/_0$. Dieselben wurden zunächst mit verdünnter Natronlauge behandelt, auf ungefähr 40^0 C erwärmt und längere Zeit kräftig umgeschüttelt, das Gemisch in einen Scheidetrichter gebracht und einige Zeit ruhig stehen gelassen; die rotbraun gefärbte Lauge und die Salze, welche sich gebildet hatten, setzten sich ab und wurden von dem darüber stehenden Oele getrennt. Letzteres wurde dann ausgewaschen, bis die alkalische Reaction verschwand und mit verdünnter Schwefelsäure eine

halbe Stunde geschüttelt unter gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur auf ca. 40° C und wie oben von der absitzenden Flüssigkeit getrennt, abermals ausgewaschen und vollständig entwässert.

Dieses Oel wurde nun der fractionierten Destillation unterworfen. Es destillierte

	Fraction	
1)	von 60—120° C eine gelbliche, leichtbewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,791	8,25 % (1–4)
2)	von 120—130° eine hellgelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,822	
3)	von 130—140° eine gelbbräunliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,826	
4)	von 140—150° eine gelbbräunliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,841	
5)	von 150—160° eine gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,844	10,50 % (5–7)
6)	von 160—170° eine wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,852	
7)	von 170—180° eine gelbbraune Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,871	
8)	von 180—190° eine bräunliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,885	9,67 % (8–9)
9)	von 190—200° eine braune Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,907	
10)	von 200—210° eine braune Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,922	7,80 % (10–11)
11)	von 210—220° eine braune Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,923	
12)	von 220—230° eine braune Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,929	10,92 % (12–16)
13)	von 230—240° eine braune Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,931	
14)	von 240—250° eine braune Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,932	
15)	von 250—260° eine grünlichbraune Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,937	
16)	von 260—280° eine dunkelbraune Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,941	

17) von 280—290° ein dunkelbraunes, schwerflüssiges Oel vom spec. Gew. 0,948	12,26 %
18) von 290—320° ein dunkelbraunes, schwerflüssiges Oel vom spec. Gew. 0,954	

Sämtliche Fractionen besassen einen penetranten Geruch, der beim abermaligen Behandeln mit Kalilauge und Schwefelsäure und nochmaliger Destillation nur teilweise verschwand. Die Entzündungstemperatur der 4 ersten Fractionen lag bei gewöhnlicher Temperatur, bei den übrigen stieg sie mit Zunahme des specifischen Gewichts.

Erhitzte man den bei 320° C verbleibenden Teerrückstand über diese Temperatur, so destillierte zuerst ein grünlichbraunes Oel vom spec. Gew. 0,977 über, sodann ein grünlichbraunes Gemisch vom spec. Gew. 0,979, aus welchem beim Erkalten Paraffin in perlmutterglänzenden Blättchen auskrystallisierte. Dieselben wurden von dem anhaftenden Oele mechanisch getrennt und behufs Reinigung in heissem Alkohol gelöst, aus welchem sie sich beim Erkalten in grosser Menge wieder abschieden.

Unter dem Mikroskop erschien das Paraffin als eine Masse verfilzter Nadeln, von perlmutterglänzenden, sechseckigen Blättchen; zeigt also dieselbe Structur, wie die aus Bogheadkohlen, Schieferkohlen und Petroleum dargestellten Paraffine nach *L. Grotowsky* [1]). Das spec. Gewicht betrug 0,95, der Schmelzpunkt lag bei 65° C uncorr.

Das spec. Gewicht ist grösser als das des nach *M. Albrecht* [2]) aus Braunkohlenteer gewonnenen Paraffins, welches 0,922 betrug und dessen Schmelzpunkt bei 61° C lag; Paraffin vom Schmelzpunkt 67° C hatte das spec. Gewicht 0,927.

Die gleichen Zahlen fand *E. Sauerland* [3]) für Paraffin aus galizischem Ozokerit.

Das Paraffin war unlöslich in Wasser, löste sich aber leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und beim Erwärmen in Alkohol, aus welchem es sich beim Abkühlen zum grössten Teil wieder abschied.

---

1) *Hübner's* Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlen-Industrie. 1878. Nr. 13 pag. 50.

2) *A. Albrecht*, Jahresbericht über die Leistungen der chem. Technologie von *v. Wagner*. 1875. pag. 1060.

3) *A. Albrecht*, Jahresbericht 1875 pag. 1060.

Der Siedepunkt lag bei 400° C.

Die Analyse ergab:

C = 84,65 %
H = 15,22 „
———
99,87 %

Die einzelnen Fractionen wurden schliesslich mit folgenden Säuren behandelt:

Concentrierte Schwefelsäure färbte sich unter geringer Erwärmung intensiv rot bis rotbraun, die Oele lösten sich, das Gemenge wurde dickflüssig. Verdünnte man einen Teil unter Abkühlen mit destilliertem Wasser, so schied sich ein dunkelrotbraunes Oel ab. Erhitzte man einen anderen Teil des Gemisches, so färbte sich das Ganze immer dunkler, es entwich schweflige Säure und ein brennbares Gas; schliesslich verharzte die Masse.

Concentrierte Salpetersäure färbte sich ebenfalls beim Zusammenbringen mit den einzelnen Fractionen intensiv rot; es trat heftige Reaction ein unter Entwickelung von Stickoxyd; beim Kühlen verlief die Reaction ruhig und nach kurzer Zeit schied sich auf der Säure ein prächtig rotes Oel ab; beim Verdünnen mit Wasser färbte sich die Säure gelb; das rote Oel sank zu Boden. Es besass einen angenehm ätherischen Geruch. Beim Behandeln mit Kalilauge färbte sich dasselbe dunkelbraun.

Concentrierte Salzsäure färbte sich rot bis rotbraun; nach kurzer Zeit schied sich auf der Säure ein dunkelbraunes Oel ab.

Den Rückstand der Destillation bildete schliesslich Pech von dunkelblauschwarzer Farbe, leicht knetbar, vom spec. Gew. 1,03.

Der Gang der Analyse war folgender:

Das fein gepulverte und auf 105° C bis zur Gewichtsconstanz erhitzte Material wurde mit kohlensaurem Natronkali zur Zersetzung der etwa vorhandenen geringen Menge von Silicaten und zur Zerstörung der organischen Substanzen zusammengeschmolzen, in Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft und im Trockenschranke auf etwa 120° C erhitzt, dann mit starker Salzsäure aufgenommen, heisses destilliertes Wasser hinzugefügt, decantiert und die Kieselsäure aufs Filter gebracht.

In der von der Kieselsäure abfiltrierten Lösung wurden Eisen und Thonerde, sowie etwa vorhandene Phosphorsäure,

Mangan, Kalk und Magnesia bestimmt. Dieselbe wurde dann verdünnt und mit kohlensaurem Natron neutralisirt, essigsaures Natron hinzugefügt und zum Sieden erhitzt, heiss filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Die basisch essigsauren Salze von Eisen und Thonerde, sowie Eisen- und Aluminiumphosphat wurden in Salpetersäure gelöst, die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak als phosphormolybdänsaures Ammoniak gefällt, abfiltriert, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und mit Magnesiagemisch gefällt.

Das Filtrat des phosphormolybdänsauren Ammoniaks wurde mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und Schwefelammonium hinzugefügt, wodurch Eisen und Thonerde als Schwefelmetall resp. Hydroxyd gefällt wurden, Molybdän blieb als sulfomolybdänsaures Ammonium in Lösung.

Eisensulfid und Aluminiumhydroxyd wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydiert, durch Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen.

Die Oxyde wurden dann mit saurem schwefelsaurem Kalium aufgeschlossen, in Wasser gelöst und nach Reduction des Eisens mit eisenfreiem Zink mit Kaliumpermanganat titriert. Die Thonerde wurde aus der Differenz berechnet.

Ergab die qualitative Analyse einen Gehalt an Mangan, so wurde das Filtrat der basisch essigsauren Salze etwas erwärmt und Bromwasser hinzugefügt. Mangan fiel als Manganhyperoxydhydrat, welches abfiltriert und mit warmen Wasser ausgewaschen wurde. Niederschlag und Filterasche wurden in Salzäure gelöst und mit Natriumcarbonat gefällt. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft, mit heissem Wasser ausgezogen und der ganze Rückstand von Manganhydroxydhydroxydul und das oben erhaltene Mangancarbonat geglüht und gewogen.

Kalk wurde mittelst oxalsauren Ammonium als Oxalat gefällt und durch Glühen in Calciumoxyd übergeführt.

Magnesia wurde als Magnesiumammoniumphosphat gefällt.

Ergab die qualitative Analyse weder Phosphorsäure noch Mangan, so wurden Eisen und Thonerde durch Ammoniak, Kalk und Magnesia wie oben gefällt. Bei Eisen und Thonerde war doppelte Fällung nötig, ebenso bei der Trennung von Kalk und Magnesia.

Zur Bestimmung der Alkalien wurde mit ganz reiner Flusssäure aufgeschlossen, mit concentrierter Schwefelsäure abgeraucht,

Calciumsulfat abfiltriert, gut ausgewaschen und dann das Filtrat zur Ueberführung der Sulfate in Chloride mit Chlorbaryum versetzt. Baryumsulfat wurde abfiltriert und das Filtrat mit Barytwasser zur Abscheidung der Magnesia versetzt, filtriert und das Filtrat mit Ammoniumcarbonat in der Siedehitze versetzt.

Um Spuren von Magnesia von den Alkalien zu befreien, wurden nach dem Eindampfen des Filtrats die Ammoniumsalze durch vorsichtiges Glühen entfernt; der Rückstand in Wasser gelöst, frisch gefälltes Quecksilberoxyd hinzugefügt, auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und im bedeckten Porcellantiegel bis zur vollständigen Entfernung der Quecksilberverbindungen geglüht. Nach Abfiltrieren des Magnesiumoxyds wurde in einer gewogenen Platinschale eingedampft und die Alkalichloride gewogen; Kali von Natron als Kaliumplatinchlorid getrennt und letzteres aus der Differenz berechnet.

Die Kohlensäure wurde gewichtsanalytisch sowohl nach *Bunsen* als auch mit dem *Geissler-Erdmann*'schen Kohlensäurebestimmungsapparat bestimmt.

Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen der Substanz auf 105° C bis zu constantem Gewicht festgestellt.

Die organischen Körper wurden aus der Differenz berechnet.

Die Bestimmung der specifischen Gewichte geschah in einem kleinen Pyknometer.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. F. Ritter *von Sandberger* unternommen und unter seiner Leitung im mineralogisch-geologischen Institut der kgl. Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir vergönnt, an dieser Stelle Herrn Professor *v. Sandberger* meinen wärmsten Dank auszusprechen für die stetige, wohlwollende Unterstützung, welche mir derselbe bei dieser Arbeit, wie auch überhaupt bei meinem Studium der Mineralogie hat zu teil werden lassen.
